

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年 7 月 24 日 (24.07.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/060010 A1

(51) 国際特許分類: C08L 79/08, C08G 73/10, G03F 7/037

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/00252

(22) 国際出願日: 2003 年 1 月 15 日 (15.01.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-5413 2002 年 1 月 15 日 (15.01.2002) JP
特願2002-5414 2002 年 1 月 15 日 (15.01.2002) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ピーアイ技術研究所 (PI R&D CO., LTD.) [JP/JP];
〒236-0002 神奈川県横浜市金沢区鳥浜町 1 2-5
Kanagawa (JP).

(72) 発明者; および

(73) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 金行洲
(JIN, Xingzhou) [CN/JP]; 〒234-0054 神奈川県横浜市港南区港南台 2-1-6-504 Kanagawa (JP). 石井裕之 (ISHII, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒235-0033 神奈川県横浜市磯子区杉田 4-3-2-205 Kanagawa (JP). 宮村雅隆 (MIYAMURA, Masataka) [JP/JP]; 〒248-0025 神奈川県鎌倉市七里ガ浜東

4-2 5-4 Kanagawa (JP). 板谷博 (ITATANI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒236-0005 神奈川県横浜市金沢区並木 1-2-1-1014 Kanagawa (JP). 堀紳一郎 (HORI, Shinichiro) [JP/JP]; 〒235-0033 神奈川県横浜市磯子区杉田 4-1-1-1 シティ-9-303 Kanagawa (JP). 谷口昭仁 (TANIGUCHI, Akihito) [JP/JP]; 〒216-0002 神奈川県川崎市宮前区東有馬 1-4-3-102 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 米澤明, 外 (YONEZAWA, Akira et al.); 〒110-0005 東京都台東区上野 3 丁目 1 6 番 3 号 上野鈴木ビル 7 階 梓特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: SOLVENT-SOLUBLE BLOCK COPOLYIMIDE COMPOSITION AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 溶媒可溶性ブロック共重合ポリイミド組成物およびその製造方法

(57) Abstract: A block copolyimide composition in which the block copolyimide is a polyimide obtained by heating a tetracarboxylic dianhydride and a diamine in a solvent comprising at least one member selected among ketones, ethers, and esters in the presence of a catalyst comprising a lactone and a base; a positive block-copolymerization-type polyimide composition containing a photo-acid generator; an ink; and processes for producing these. The block copolyimide is characterized by suffering no blushing even in the air.

(57) 要約:

ブロック共重合ポリイミドが、テトラカルボン酸二無水物とジアミンを、ケトン、エーテル、エステルから選ばれる少なくとも一種からなる溶媒中でラクトンと塩基の触媒存在下に加熱して得られたポリイミドであるブロック共重合ポリイミド組成物、光酸発生剤を含有したポジ型ブロック共重合型ポリイミド組成物、インキ、およびそれらの製造方法であり、大気中においても白化することがないことを特徴とするものである。

WO 03/060010 A1

WO 03/060010 A1



添付公開書類:
一 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

溶媒可溶なブロック共重合ポリイミド組成物およびその製造方法

背 景 技 術

本発明は、溶剤可溶性のポリイミド組成物に関する。ポリイミドは、優れた耐熱性、電気絶縁性、機械特性および耐薬品性を有するので、電気、電子部品、半導体、通信機器およびその回路部品、周辺機器に広く利用されている。

ポリイミド樹脂は有機溶剤に対して難溶性のため、極性溶媒中でポリアミド酸とし、次いで加熱、脱水してフィルム化する必要があった。

近年、溶剤可溶のポリイミドが見出され、コーティング用途、液晶の配向膜、フレキシブル基板の絶縁膜として使用されている。

ポリイミドを溶解する溶媒として、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセチアミド、ジメチルスルホキシドなどの極性溶媒が使用されている。

これらの非水溶媒を使用したポリイミドワニス、ポリイミドインクは相対湿度が50%を超える環境で使用すると、得られる膜、成型物の表面が白化するという問題点があった。

白化した膜、成型物等を加熱、あるいは乾燥してもポリイミド本来の強靱な膜が得られないばかりか、電気的特性等も本来の特性が得られないという問題点があった。

この白化現象の原因はポリイミドを溶解するために使用した溶媒である、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の極性溶媒の吸水性が高く、空気中の水分を吸収することが大きな原因と考えられている。

そこで、これらの溶剤に溶かしたポリイミド樹脂を塗布工程等で使用する際には、塗布装置に乾燥空気や窒素ガスを吹き込む、もしくは周囲から水分が入り込まないように覆うなどの工夫が必要であった。

また、電子材料等の精密機器用途において使用する場合には、ポリイミドから異物や不純物を精密ろ過装置で除去する必要があり、この場合も、ろ過装置やびん等の受器を乾燥空気や窒素ガスで置換し、もしくは周囲から水分が入り込まないように

に覆う等の工夫が必要であった。

また、ポリイミド樹脂を使用してインキを形成する工程では、ロール処理やミルなどでフィラーと混合させる工程で、同様に乾燥空気や窒素ガスを吹き込んだり、あるいは周囲から水分が入り込まないように装置全体を覆う等の工夫が必要であった。

また、電子機器の高密度、高集積化の要求から、露光によって精密なパターンが形成可能な感光性のポリイミドが用いられている。

従来、感光性ポリイミドはネガ型のものが使用されていたが、露光部は架橋反応によって3次元ゲルとなり不溶化した後に、有機溶媒によって現像を行うが、架橋型感光材料は、有機溶媒による現像により、露光部の膨潤が起こるため高解度の微細加工を行う上で不利となる。

また、塗布工程において水分の影響によって白化した膜は、プリベークした後、透明になる場合もあるが、吸水によって光酸発生剤であるナフトキノンジアジド等が変質し、感度が変わることがあるので、作業上ではかなり支障が生じる。また、白化した膜はポリイミド本来の強靱な膜がえられないばかりか、電気特性なども本来の特性が得られないという問題点があった。

本発明は、空気中の水分等の影響によって白化現象を引き起こすことがない、溶剤に可溶なブロック共重合ポリイミド組成物を提供することを課題とするものである。また、現像剤として使用するアルカリ水溶液で膨潤せず、高い解像性能を持ち、信頼性の優れたポジ型感光性ポリイミドを提供することを課題とするものである。

発明の開示

本発明は、ブロック共重合ポリイミド組成物において、テトラカルボン酸二無水物とジアミンから得られるブロック共重合型ポリイミドを、ケトン、エーテル、エステルから選ばれる少なくとも一種からなる溶媒中に溶解しているブロック共重合ポリイミド組成物である。

ブロック共重合ポリイミドが、テトラカルボン酸二無水物とジアミンを、ケトン、エーテル、エステルから選ばれる少なくとも一種からなる溶媒中でラクトンと塩基

の触媒存在下に加熱して得られたポリイミドである前記のブロック共重合ポリイミド組成物である。

テトラカルボン酸二無水物が、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA)、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (BTDA)、3, 3', 4, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物 (OPDA)、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物 (DSDA)、ピシクロ (2, 2, 2)-オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物 (BCD)、1, 2, 4, 5-シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物 (H-PMDA)、ピロメリット酸二無水物 (PMDA)、2, 2-ビス (3, 4-ジカルボンキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン二無水物 (6FDA)、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物 (CP) からなる群から選ばれる少なくとも一種である前記のブロック共重合ポリイミド組成物である。

ジアミンが、シリコーンジアミン、ビス (3-アミノプロピル) エーテルエタン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン (SO₂-HOAB)、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニル (HOAB)、2, 2-ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン (HOCF₃AB)、シロキサンジアミン、ビス (3-アミノプロピル) エーテルエタン、N, N-ビス (3-アミノプロピル) エーテル、1, 4-ビス (3-アミノプロピル) ピペラジン、イソホロンジアミン、1, 3'-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、4, 4'-メチレンビス (シクロヘキシルアミン)、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル (p-DADE)、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル (m-DADE)、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン (p-DDS)、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、2, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、1, 3-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン (m-TPE)、1, 3-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼン (APB)、2, 2-ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン (BAPP)、2, 2-ビス [4-(4-アミノフェノ

キシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン (HF-BAPP)、ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン (p-BAPS)、ビス [4-(3-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン (m-BAPS)、4, 4' ビス (4-アミノフェノキシ) ビフェニル (BAPB)、1, 4-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン (p-TPE)、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド (ASD)、3, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3' ジアミノ-4, 4' ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 4-ジアミノトルエン (DAT)、2, 5-ジアミノトルエン、3, 5-ジアミノ安息香酸 (DABz)、2, 6-ジアミノピリジン (DAPy)、4, 4' ジアミノ-3, 3' ジメトキシビフェニル (CH₃OAB)、4, 4' ジアミノ-3, 3' ジメチルビフェニル (CH₃AB)、9, 9'-ビス (4-アミノフェニル) フルオレン (FDA) からなる群から選ばれる少なくとも一種からなる前記のブロック共重合ポリイミド組成物である。

ケトンが、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルn-ヘキシルケトン、ジエチルケトン、ジイソプロピルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセチルアセトン、ジアセトンアルコール、シクロヘキセン-1-オンからなる群から選ばれる少なくとも一種である前記のブロック共重合ポリイミド組成物である。

エーテルが、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、エチルイソアミルエーテル、エチル-tert-ブチルエーテル、エチルベンジルエーテル、クレジルメチルエーテル、アニソール、フェネトールからなる群から選ばれる少なくとも一種である前記のブロック共重合ポリイミド組成物である。

エステルが、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸ベンジル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸ベンジル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸イソプロピル、酪

酸ブチル、酪酸イソアミル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、イソ吉草酸エチル、イソ吉草酸イソアミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジブチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、サリチル酸メチルからなる群から選ばれる少なくとも一種である前記のブロック共重合ポリイミド組成物である。

ケトン、エーテル、またはエステルを含有する溶媒中に、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドからなる群から選ばれる少なくとも一種を含有した前記のブロック共重合ポリイミド組成物である。

ラクトンがγ-バレロラクトンであり、塩基はピリジン、N-メチルモルホリンの少なくともいずれか一種である前記のブロック共重合ポリイミド組成物である。

ブロック共重合ポリイミドの重量平均分子量はポリスチレン換算で、10,000~200,000である前記のブロック共重合ポリイミド組成物である。

ポジ型感光性ポリイミド組成物において、テトラカルボン酸二無水物とジアミンからなるエーテル、ケトン、エステルの少なくともいずれかの溶剤に可溶なブロック共重合ポリイミドと、光酸発生剤化合物からなる前記のブロック共重合ポリイミド組成物である。

溶剤に不溶なフィラーを含有するポジ型感光性ブロック共重合ポリイミドインキ組成物である。

ブロック共重合ポリイミド組成物の製造方法において、ラクトンと塩基により生成した酸触媒の存在下にテトラカルボン酸二無水物とジアミンを、ケトン、エーテル、あるいはエステルの少なくともいずれか一種を含有した溶媒中で加熱し、ポリイミドのオリゴマーを作製し、更にテトラカルボン酸二無水物またはジアミンの少なくともいずれか一方を添加して反応させるブロック共重合ポリイミド組成物の製法方法である。

ブロック共重合ポリイミド組成物の製造方法において、ラクトンと塩基により生成した酸触媒の存在下にテトラカルボン酸二無水物とジアミンを、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドからなる群から選ばれる溶媒中において加熱し、ポリイミドのオリゴマーを作製し、更にテトラカルボン酸二無水物またはジアミンの少なくともい

れか一方を添加して反応させた後に、貧溶媒を用いて沈殿、濾過、乾燥した後、ケトン、エーテル、エステル of 少なくとも一種からなる溶媒中に溶解するブロック共重合ポリイミド組成物の製法方法である。

発明を実施するための最良の形態

本発明は、ポリイミドをケトン、エーテル、エステル of 少なくともいずれかを溶媒とした組成物とすることによって、周囲から水分の影響を受けにくく、白化現象等が生じにくく取り扱い易く、特性の優れたポリイミドフィルム等を形成することが可能であることを見出したものである。

また、ポリイミドは、ケトン、エーテル、エステル of 少なくともいずれかからなる溶媒中に原料物質を溶解してポリイミドを生成させる方法、その他の溶媒中において反応させた後に、貧溶媒中において析出したポリイミドを溶解することによって同様に特性の優れた溶媒可溶性のポリイミド組成物を得ることが可能であることを見出したものである。

また、 γ -バレーロラクトンと、弱塩基であるピリジン、N-メチルモルホリン of 少なくともいずれかから生成した酸触媒を利用することにより、合成時逐次反応を利用してテトラカルボン酸二無水物とジアミンの結合、およびポリイミドの重合度、さらにポリイミドの物性、感光特性を分子レベルでの制御できることを見出したものである。

また、ポリイミドの主鎖にフェノール性ヒドロキシル基を導入し、それに光酸発生剤であるナフトキノンジアジドとの組み合わせたことによってアルカリ水溶液に可溶性にするとともに、解像度が大きなポジ型ポリイミドを提供することができることを見出したものである。

また、ポリイミドの主鎖にフェノール性ヒドロキシル基を導入し、それに光酸発生剤に加えてフィラーを加えることによって印刷による塗布を可能とし、さらにアルカリ水溶液に可溶とし、露光部と未露光部との間に十分に溶解度の差を有するものとし、雰囲気中の水分の影響を受けにくい感光性ポリイミドインキとその製造方法を提供するものである。

本発明のポリイミドの合成に使用するテトラカルボン酸二無水物としては、テト

ラカルボン酸二無水物が、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA)、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (BTDA)、3, 3', 4, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物 (OPDA)、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物 (DSDA)、ビスクロ (2, 2, 2)-オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物 (BCD)、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物 (H-PMDA)、ピロメリット酸二無水物 (PMDA)、2, 2-ビス (3, 4-ジカルボンキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン二無水物 (6FDA)、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物 (CP) からなる群から選ばれる少なくとも一種を挙げることができる。

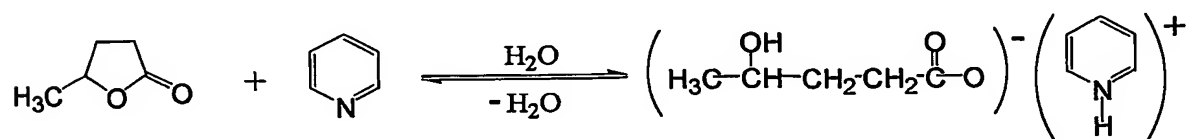
また、ジアミンが、シリコーンジアミン、ビス (3-アミノプロピル) エーテルエタン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン (SO₂-HOAB)、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニル (HOAB)、2, 2-ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン (HOCF₃AB)、シロキサンジアミン、ビス (3-アミノプロピル) エーテルエタン、N, N-ビス (3-アミノプロピル) エーテル、1, 4-ビス (3-アミノプロピル) ピペラジン、イソホロンジアミン、1, 3'-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、4, 4'-メチレンビス (シクロヘキシルアミン)、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル (p-DADE)、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル (m-DADE)、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-ジフェニルスルホン (p-DDS)、3, 4'-ジアミノ-ジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノ-ジフェニルスルホン、2, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、1, 3-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン (m-TPE)、1, 3-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼン (APB)、2, 2-ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン (BAPP)、2, 2-ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン (HF-BAPP)、ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン (p-BAPS)、ビス [4-(3-ア

ミノフェノキシ) フェニル] スルホン (m-BAPS)、4, 4' ビス (4-アミノフェノキシ) ビフェニル (BAPB)、1, 4-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン (p-TPE)、4, 4' -ジアミノジフェニルスルフィド (ASD)、3, 4' -ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3' -ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3' ジアミノ-4, 4' ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 4-ジアミノトルエン (DAT)、2, 5-ジアミノトルエン、3, 5-ジアミノ安息香酸 (DABz)、2, 6-ジアミノピリジン (DAPy)、4, 4' ジアミノ-3, 3' ジメトキシビフェニル (CH₃OAB)、4, 4' ジアミノ-3, 3' ジメチルビフェニル (CH₃AB)、9, 9' -ビス (4-アミノフェニル) フルオレン (FDA) からなる群から選ばれる少なくとも一種を挙げることができる。

具体的には、シリコーンジアミンとしては、東レ・ダウコーニング・シリコーン製のBY16-853U、BY16-853C、信越化学工業製X-22-1660B-3、KF-8010、X-22-161A等を挙げることができる。

また、ケトン、エーテル、エステル、あるいはこれらの混合溶媒中におけるブロック共重合ポリイミドは、 γ -バレロラクトンと塩基により生成した酸触媒の存在下に、ケトン、エーテル、エステル、またはこれらの混合溶媒中で加熱して、テトラカルボン酸二無水物とジアミンを脱水、イミド化反応を行い、反応中に生成する水を反応溶媒との共沸によって反応系外に除去することによって製造することができる。

本発明の、ブロック共重合型ポリイミドは、 γ -バレロラクトンと、ピリジン、N-メチルモルホリンなどから選ばれる塩基によって、以下のような平衡反応によって生成する酸を触媒として用いることによって合成することができる。



また、多成分系のブロック共重合体は、分子内に機能性部分と構造的な部分とを組み込むことによって、感光性、接着性、撥水性、機械的特性等の改良が可能であり、更に、第一段の反応で溶剤可溶のポリイミドオリゴマーにすることによってケトン、エーテル、エステル、またはこれらの混合溶媒に難溶のポリイミドの溶解性を増加

させることができる。

ケトン、ポリイミドの塗布工程、混合工程での作業がし易いこと、また、成型後の溶媒が容易に除去されることが必要で、沸点が60℃以上、200℃以下であることが好ましい。

具体的には、ケトンとしては、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルn-ヘキシルケトン、ジエチルケトン、ジイソプロピルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセチルアセトン、ジアセトンアルコール、シクロヘキセン-1-オン、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 γ -ヘプタラクトン、 α -アセチル- γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトンが挙げられる。

これらのなかでも、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、ジアセトンアルコール、シクロヘキセン-1-オン、 γ -ブチロラクトンは汎用溶剤であり好ましい。

また、エーテルとしては、塗布工程や混合工程での作業がし易く、また、成型後の溶媒が容易に除去されることが必要で、沸点が60℃以上、200℃以下であることが好ましい。

このようなエーテルとして、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、エチルイソアミルエーテル、エチル-t-ブチルエーテル、エチルベンジルエーテル、クレジルメチルエーテル、アニソール、フェネトール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテルが挙げられる。

これらのなかでも、テトラヒドロフラン、アニソール、フェネトール、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテルは汎用溶剤であり好ましい。

また、溶媒として使用するエステルとしては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシ

ル、酢酸ベンジル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸ベンジル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸イソプロピル、酪酸ブチル、酪酸イソアミル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、イソ吉草酸エチル、イソ吉草酸イソアミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジブチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、サリチル酸メチルからなる群から選ばれる少なくとも一種を用いることができる。

また、ケトン、エーテル、エステルは、単独、もしくは混合して使用することができ、混合によって溶解度を調整することができる。混合比率は、ポリイミドの特性、その用途等に応じて適宜決定することができる。

特に、塗布、乾燥工程では混合溶剤の方がポリイミド樹脂組成物が安定して使用できるため、好ましい。

また、ポリマーの組成によってケトン、エーテル、エステル、またはケトンとエーテル混合溶媒に溶けにくい場合、さらにN-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドなどを混合することができる。その量は全溶媒の40質量%以下、好ましいのは20質量%以下である。40質量%よりも多くなると、白化が生じるので好ましくない。また、これらの極性溶媒を加える場合には、トルエン等を共沸溶媒として加えることが好ましい。

以上の説明では、ケトン、エーテル、エステルおよびそれらの混合溶媒を用いて合成する場合について説明したが、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドなどの極性溶媒のみを使用して合成した後に、貧溶媒中においてポリイミドを析出させてポリイミドを分離した後に、ケトン、エーテル、およびそれらの混合溶媒中に溶解することによって製造しても良い。

具体的には、ポリイミドの溶媒としてよく知られているN-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等の極性溶媒中において合成した後に、ケトンおよびエーテルと置換することが必要となるが、これらの溶媒は沸点が高いので容易に置換することができない。

そこで、メタノールなどの貧溶媒を用いてポリイミドを沈殿させて反応溶媒を除

去する必要があるが、これらの工程は通常の合成樹脂の精製で用いられている方法を利用することができる。

次いで、樹脂を分離した後に、濾過、乾燥する。乾燥したブロック共重合ポリイミド粉末はケトン、エーテル、エステル、またはこれらの混合溶媒に溶解するが、溶媒の沸点までの範囲で加温したり、あるいは攪拌することによって溶解に要する時間を短縮できる。

また、本発明においては、ポリイミドの分子量が高くなると溶媒に対する溶解性が低下するので、ケトン、エーテル、エステル、またはこれらの混合溶媒に可溶なブロック共重合ポリイミドのポリスチレン換算重量平均分子量は10,000～200,000の範囲であることが好ましい。

本発明のブロック共重合型ポリイミド組成物が感光性ポリイミドとする場合には、光の照射によって酸を発生する光酸発生剤を導入することによって、ポジ型感光性の感光性ポリイミド組成物とすることができる。

ポリイミド溶液に添加する光酸発生剤としては、1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸エステル、1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸エステル、等の低分子芳香族ヒドロキシ化合物、また、1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸-オルト-クレゾールエステル、1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸-パラ-クレゾールエステルを使用することもできる。

これらの光酸発生剤は形成する塗布膜の膜厚などに応じて配合量を調整することが必要であるが、ポリイミドの固形分に対して6～35質量%を配合することが好ましい。

本発明のポジ型感光性ポリイミド組成物は支持基板の上に塗布しプリベーク工程、露光工程、現像工程、溶媒除去工程を経て、ポリイミドのパターンを形成することができる。基板の上に塗布しプリベークする工程では半導体ディスク、シリコンウエハ、ゲルマニウム、ガリウム砒素、ガラス、セラミック、銅箔、プリント基板を用いて、感光性ポリイミドをスピナー、ロールコーダ、ダイコータ、スクリーン印刷による塗布後、ホットプレート、オープンなどを用いてプリベークする。

次いで、露光工程では、支持基板の上に被膜となっているポジ型感光性組成物に

マスクを介して紫外線などの活性光線を照射する。露光することによって、露光部にインデンカルボン酸ができ、次の現像工程で露光部と未露光部との間にアルカリ水溶液に対して溶解度に差が生じる。

現像工程では露光部を現像液で除去することによりレリーフパターンを得ることができる。現像液として水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドなどがあげられる。

プリベーク工程後のポリイミドの表面が疎水性になっているため、現像時現像液になじみにくいことがあるので、現像液中にN-メチルピロリドンなどの溶媒、もしくはアルコール類や界面活性剤を添加することがある。

最後の熱処理工程では、合成の段階ですでにイミド化しているため、通常ポリアミック酸の場合、パターン形成後、350℃位で脱水、イミド化する必要があるが、本法で合成した場合パターン中に含まれている溶媒を蒸発させるだけで済むので、250℃の熱処理では十分である。90℃、120℃、180℃、250℃段階的に乾燥したの方が好ましい。

また、本発明のポリイミドからなるインキ中に混合する溶媒に不溶なフィラーには、フェームドシリカ、球状シリカ、無定形シリカ、ミルドファイバー、二酸化チタン、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、酸化マグネシウム、カーボンブラックから選ばれる無機フィラー、フッ素樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、架橋スチレン、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂から選ばれる合成樹脂フィラー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、イソインドリノンエローグリーニッシュ、イソインドリノンエローレディッシュ、キナクリドンから選ばれる有機顔料を添加することができる。

フィラーの添加量はポリイミド固形分に対して0.05～95質量%であることが好ましく、より好ましくは、フェームドシリカは、ポリイミド固形分に対して0.05～15質量%である。球状シリカ、無定形シリカ、ミルドファイバー、二酸化チタン、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、酸化マグネシウム、カーボンブラック等はポリイミド固形分に対して1～50質量%であることが好ましい。

また、合成樹脂フィラーの場合には、ポリイミド固形分に対して1～50質量%が好ましく、有機顔料を添加する場合にはポリイミド固形分に対して0.05～1

0質量%が好ましい。

ポジ型感光性ポリイミドインキは印刷過程で金属マスク、スクリーンステンシル金属メッシュを用いて被印刷材の表面に全面印刷した後に、所定のホトマスクを介して365～436nmの紫外線照射によって画像を露光し、その照射域をアルカリ性水溶液で除去することによってパターンを形成することができる。

スクリーン印刷によって塗布膜を形成する場合には、クリアランスはスクリーン枠内寸の1/300程度、スキージ印圧は100～300g/cm²、スキージ角度は65～75°、スキージ速度は40～150mm/secが好ましい。

実施例1-1

3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（宇部興産製、分子量294.25、以下BPDAという）4.41g（15ミリモル）、2, 2-ビス[4-（4-アミノフェノキシ）フェニル]プロパン（和歌山精化製、分子量410.5、以下BAPPという）12.32g（30ミリモル）、触媒として、γ-バレロラクトン0.15g（1.5ミリモル）及びピリジン2.4g（3ミリモル）、溶媒としてアニソール64.75gを仕込んだ。

まず25℃において窒素雰囲気下で100rpmで0.5時間攪拌し、均一な溶液となってから油浴中で180℃に昇温し、180rpmで1時間攪拌した。反応中、共沸した水を除いた。

一段階反応が終了後、25℃に冷やし、BPDA8.83g（30ミリモル）、シリコーンジアミン（東レ・ダウコーニング・シリコーン社製 By 16-853 U）13.80g（15ミリモル）、さらに溶媒としてアニソール150gを仕込んだ。25℃において100rpmで約1時間攪拌した後、油浴中で180℃に昇温して180rpmで2時間45分攪拌して反応させた。その間1時間ごとに生成した水を除去した。

得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、15質量%であった、このポリイミドの分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定したところ、ポリスチレン換算分子量は、数平均分子量（Mn）9225、重量平均分子量（Mw）21437、Z平均分子量（Mz）37515、Mw/Mn=2.32、Mz/Mn=4.07であった。

実施例 1-2

BPDA 5.88 g (20ミリモル)、シリコーンジアミン (東レ・ダウコーニング・シリコーン社製 By 16-853U、アミン当量: 460) 9.20 g (10ミリモル、) 触媒として、 γ -バレロラクトン 0.3 g (3ミリモル) 及びピリジン 0.47 g (6ミリモル)、溶媒としてアニソール 40 g、N-メチルピロリドン (NMP) 11 g を仕込んだ。まず 25℃において窒素雰囲気下で 100 rpm で 0.5 時間攪拌し、均一な溶液となってから油浴中で 180℃まで昇温し、180 rpm で 1 時間攪拌した。反応中、共沸した水を除いた。

一段階反応が終了後、室温に冷やし、ビスクロ [2, 2, 2] オクター-2-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物 (アルドリッチ製、分子量 248.19、以下 BCD という) 2.48 g (10ミリモル)、イソホロンジアミン (東京化成社製品、分子量 170.25) 3.41 g (20ミリモル)、さらに溶媒としてアニソール 39.56 g を仕込んだ。25℃において 100 rpm で約 1 時間攪拌した後、油浴中で 180℃に昇温して 180 rpm で 4 時間攪拌して反応させた。その間 1 時間ごとに生成した水を除去した。

得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、18質量%であった、このポリイミドの分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) で測定したところ、ポリスチレン換算分子量は、数平均分子量 (M_n) 11481、重量平均分子量 (M_w) 24431、Z 平均分子量 (M_z) 39756、 $M_w/M_n = 2.13$ 、 $M_z/M_n = 3.38$ であった。

実施例 1-3

5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物 (東京化成社製、分子量 264.23、以下 CP 酸という) 10.57 g (40ミリモル)、ビス [4-(3-アミノフェノキシ)フェニル] スルホン (和歌山精化製、分子量 432.5、以下 m-BAPS という) 8.65 g (20ミリモル)、触媒として、 γ -バレロラクトン 0.4 g (4ミリモル) 及びピリジン 0.63 g (8ミリモル)、溶媒としてシクロヘキサノン 20 g を仕込んだ。まず 25℃において窒素雰囲気下で 100 rpm で 0.5 時間攪拌し、均一な溶液となってから 180℃の油浴で昇温し、180 rpm で 1 時間攪拌

した。反応中、共沸した水を除いた。

一段階反応が終了後、室温に冷やし、BAPP 8.21 g (20ミリモル)、さらに溶媒としてシクロヘキサノン 40.64 g を仕込んだ。25℃において100 rpmで1時間攪拌した後、油浴中において180℃まで昇温して180 rpmで2時間攪拌して反応させた。その間1時間ごとに生成した水を除去した。

得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、30質量%であった、このポリイミドの分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)で測定したところ、ポリスチレン換算分子量は、数平均分子量(Mn) 7042、重量平均分子量(Mw) 11574、Z平均分子量(Mz) 17551、 $Mw/Mn=1.64$ 、 $Mz/Mn=2.49$ であった。

実施例1-4

BPDA 35.31 g (120ミリモル)、シリコーンジアミン(東レ・ダウコーニング・シリコーン社製 By 16-853 U、アミン当量: 460) 55.54 g (60ミリモル) 触媒として、 γ -バレロラクトン 1.8 g (18ミリモル) 及びピリジン 2.85 g (36ミリモル)、溶媒としてN-メチルピロリドン 150 g、トルエン 40 g を仕込んだ。25℃において窒素雰囲気下で100 rpmで0.5時間攪拌し、均一な溶液となってから油浴中で180℃まで昇温し、180 rpmで1時間攪拌した。反応中、トルエンと水の共沸成分を除いた。

一段階反応が終了後、室温に冷やし、BPDA 17.65 g (60ミリモル)、シリコーンジアミン(東レ・ダウコーニング・シリコーン社製 By 16-853 U) 27.60 g (30ミリモル)、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル(和歌山精化製、分子量200.2、以下m-DADEという) 12.01 g (60ミリモル)、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(和歌山精化製、分子量292.34、以下m-TPEという) 8.77 g (30ミリモル) さらに溶媒としてN-メチルピロリドン(NMP) 200 g とトルエン 30 g を仕込んだ。25℃において100 rpmで1時間攪拌した後、油浴中で180℃まで昇温して180 rpmで4時間30分攪拌して反応させた。その間1時間ごとに生成した水、およびトルエンと水の共沸物を除去した。

得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、30質量%であった。

得られたポリイミド溶液を25℃まで冷やした後、攪拌しながら少しずつメタノールを混合して生成したポリイミドの沈殿物を細かく粉碎し、粉碎されたポリイミドの粉末をメタノールで3回洗浄し、吸引濾過で濾過した。このように得られたポリイミドの粉末を真空乾燥機を用いて、25℃で3時間、60℃で1時間さらに90℃で1時間、乾燥した。

乾燥したポリイミドの粉末を固形分が24質量%となるようにアニソールを加えて、25℃で30分間攪拌したところ、一部の粉末が溶けたがまだ大半が粉末の状態であった。100℃まで昇温して30分間攪拌してポリイミドの粉末が溶けて均一な溶液となった。25℃まで冷却しても流動性を保っていた。このポリイミドの分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）で測定したところ、ポリスチレン換算分子量は、数平均分子量（ M_n ）13890、重量平均分子量（ M_w ）31456、Z平均分子量（ M_z ）47203、 $M_w/M_n=2.26$ 、 $M_z/M_n=3.39$ であった。

このポリイミド溶液は2週間後にも、粘度の上昇はなく、流動性を保っていた。温度25℃、相対湿度60%の環境でこの液を用いてスクリーン印刷用のインク作製をした。ポリイミドワニスにフィラーを混合するため3本ロールを使用し、ロールで練っている間、ポリイミドが空気と触れる表面積が拡大し、空気中に含まれている水分の影響がかなり受けやすくなるが、本発明のようにエーテルの一種であるアニソールを使用した場合はロールで混練しているとき空気中の水分の影響をほとんど受けない。そして、空気中に曝されて40分間経過した後にもポリイミドの表面には白化現象が観察できなかった。

実施例1-5

3, 4, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物（Jayhawk Fine Chemicals社製品、分子量322.23、以下BTDAという）25.78g（80ミリモル）、イソホロンジアミン6.81g（40ミリモル）、触媒としてγ-バレロラクトン1.20g（12ミリモル）及びピリジン1.90（24ミリモル）、溶媒としてN-メチルピロリドン100g、トルエン30gを仕込み、25℃において窒素雰囲気下で100rpmで30分間攪拌し、均一な溶液となってから油浴中で180℃に昇温し、180rpmで1時間攪拌し

た。反応中、生成した水、およびトルエンと水の共沸成分を除いた。

25℃に冷却し、m-BAPSの34.6g(80ミリモル)、シクロヘキサノール、2,4,5-テトラカルボン酸二無水物(新日本理化社製 分子量226.25、以下H-PMDAという)9.05g(40ミリモル)、溶媒としてN-メチルピロリドン115.76g、トルエン30gを加えて25℃で1時間攪拌後、油浴中で180℃、180rpmで3時間攪拌した。このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、25質量%であった。

得られたポリイミド溶液を25℃まで冷却した後、攪拌しながら少しずつメタノールに加えて、得られたポリイミドの沈殿物をミキサで細かく粉碎し、粉碎されたポリイミドの粉末をろ過し、メタノールで3回洗浄した。このように得られたポリイミドの粉末を室温で3時間、60℃で1時間、さらに90℃で1時間、真空乾燥機中で乾燥した。

乾燥したポリイミドの粉末を固形分が20質量%なるようにシクロヘキサノンを加えて、25℃で30分間攪拌した。一部の粉末が溶解し大半が粉末の状態で残存していたので、100℃まで昇温して30分間攪拌してポリイミドの粉末を均一に溶解させた。

得られたポリイミドの分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)で測定したところ、ポリスチレン換算分子量は、数平均分子量(Mn)18,664、重量平均分子量(Mw)102,276、Z平均分子量(Mz)32,5769、 $Mw/Mn=5.47$ であった。

次いで、このポリイミド溶液をステンレス鋼製の板上にスピナーを用いて塗布し、空気中において放置した。30分間経過しても、ポリイミド塗膜の表面には白化現象が見られなかった。

比較例1-1

実施例1-4において、ポリイミドのN-メチルピロリドン溶液から粉末状のポリイミドを分離せずに、ポリイミドのN-メチルピロリドン溶液を用いて、3本ロールを使用し、ロールで混練した。混練によって空気に触れる面積が拡大し、空気中に含まれている水分の影響を受け、10分経過後にはポリイミドの表面が白化してしまった。

比較例 1-2

実施例 1-5 において、ポリイミドの N-メチルピロリドン溶液から粉末状のポリイミドを分離せずに、ポリイミドの N-メチルピロリドン溶液を用いて、3 本ロールを使用し、ロールで混練した。混練によって空気に触れる面積が拡大し、空気中に含まれている水分の影響を受け、5 分後には周囲から少しずつポリイミドの表面が白くなり、10 分経過後には全体が白くなった。

実施例 2-1

攪拌器、玉付き冷却器、窒素導入管を備えた 4 つ口フラスコに、BCD の 14.88 g (60 ミリモル)、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル (和歌山精化製 分子量 200.00、以下 p-DADE という) 6.00 g (30 ミリモル)、触媒として、 γ -バレロラクトン 0.9 g (9 ミリモル) 及びピリジン 1.44 g (18 ミリモル)、溶媒として γ -ブチルラク톤を仕込んだ。脱水剤としてトルエンを 30 g 系に加えた。まず室温において窒素雰囲気下で 100 rpm で 10 分攪拌し、モノマーが溶けて均一な溶液となってから 180°C の油浴で昇温し、180 rpm で 1 時間攪拌した。反応中、共沸した水を除いた。180°C で 180 rpm で反応させた後、一段階反応を終了とし、分子量測定用にサンリングし、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ法により測定した結果、重量平均分子量が 4,300、分子量分布 (Mw/Mn) 1.8 であった。

フラスコ内の温度が 60°C に冷却した後に、m-DADE の 6.00 g (30 ミリモル)、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン (セントラル硝子製、分子量: 362.33、以下 HOCF3AB という) 10.87 g (30 ミリモル) を添加して、ジアミンが均一に溶けてから BPDA の 8.82 g (30 ミリモル) を溶媒 γ -ブチルラク톤と一緒に添加し、最後に脱水剤トルエン 30 g をフラスコに入れた。

次いで、25°C において 100 rpm で 1 時間攪拌した後、油浴中で 180°C に昇温して 180 rpm で 2 時間 45 分間攪拌して反応させた。その間 1 時間ごとに生成した水を除去した。

得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20 質量% であった。また、ポリイミドの分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) で測定したとこ

ろ、ポリスチレン換算分子量は、数平均分子量 (M_n) 9, 225、重量平均分子量 (M_w) 21, 437、Z平均分子量 (M_z) 37, 515、 $M_w/M_n=2.32$ 、 $M_z/M_n=4.07$ であった。

得られたブロック共重合型ポリイミド溶液に光酸発生剤として、1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸エステル (東洋合成工業製、以下PC5という) をポリイミド固形分に対して20質量%添加して、この溶液を0.3 μm のフィルタを用いて加圧ろ過してポジ型感光性ポリイミド組成物を得た。

得られたポジ型感光性ポリイミド組成物を相対湿度80%の環境下でスピナーを使用してシリコンウエハ上に回転塗布したところ、膜の白化が生じないで均一膜が形成できた。続いて、ホットプレート上で90℃、10分間ブリーベークして6.5 μm の塗膜を得た。この塗膜に解像度測定用マスクを介して、露光量を400~800 mJ/cm^2 の範囲に変えて露光した。

次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの5質量%溶液を現像液とし、室温で7分間パドル現像を行い、純水でリンスしてレリーフパターンを得た。

得られたパターンを走査電子顕微鏡によって観察した。10 $\mu\text{mL}/\text{S}$ の感度が700 mJ/cm^2 であった。得られたレリーフパターンを120℃、180℃、250℃の三段階で20分間ずつ熱風乾燥機で乾燥し、熱処理したところ、良好なポリイミド膜のパターンが得られた。また、未露光部の残膜率が78%であった。

実施例2-2~2-8

実施例2-1における第1段反応のテトラカルボン酸二無水物、ジアミン、第2段反応におけるテトラカルボン酸二無水物、ジアミンをそれぞれ、表1に記載のものに変えた点を除き、ブロック共重合ポリイミド組成物を作製した後に、実施例2-1と同様にしてポジ型感光性ポリイミド組成物を調製し、実施例2-1と同様にして評価をし、その結果を表1に示す。

表 1

実施例番号	第 1 段反応				第 2 段反応				分子 量	膜厚 (μm)	解像性 (μm)
	テトラカルボン酸 2 無水物モノマ		ジアミン		テトラカルボン酸 2 無水物モノマ		ジアミン				
	配合量 ミリモル		配合量 ミリモル		配合量 ミリモル		配合量 ミリモル				
実施例 2-2	BPDA	30	BY16-853U	60	BCD	60	HOCF3AB	30	45000	4	2
実施例 2-3	ODPA	60	SO2-HOAB	30	BPDA	30	p-DDS	60	40000	10	20
実施例 2-4	BCD	60	p-DADE	30	ODPA	30	HOAB	60	50200	20	25
実施例 2-5	BCD	30	HOAB	60	BPDA	60	p-DDS	30	55200	18	20
実施例 2-6	BTDA	60	KF-8010	30	BPDA	30	SO2-HOAB p-DDS	30 30	38000	15	20
実施例 2-7	BCD	60	m-DADE	30	BPDA	30	SO2-HOAB	60	48000	20	25
実施例 2-8	BPDA	30	SO2-HOAB	60	BTDA	60	p-DDS	30	33000	15	30

実施例 3-1

攪拌棒、玉付き冷却機、窒素導入管を備えた4つ口フラスコに、BCDの14.88 g (60ミリモル)、p-DAD Eの6.00 g (30ミリモル)、触媒として、 γ -バレロラクトン0.9 g (9ミリモル) 及びピリジン1.44 g (18ミリモル)、溶媒として γ -ブチルラクトンを仕込んだ。

更に、水を共沸させて除去するために、脱水剤としてトルエンを30 gを加えた。

まず25℃において窒素雰囲気下で100 rpmで10分間攪拌し、モノマーが溶けて均一な溶液となってから油浴中で180℃に昇温し、180 rpmで1時間攪拌した。反応中、共沸した水を除いた。

180℃で180 rpmで反応させた後、一段階反応を終了とし、分子量測定用の試料を採取し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ法により測定した結果、重量平均分子量が4300、分子量分布 (M_w/M_n) が1.8であった。

フラスコの内温が60℃まで低下した段階で、次段の反応の仕込みを開始した。m-DAD Eの6.00 g (30ミリモル)、 $\text{HO}-\text{CF}_3-\text{AB}$ の10.87 g (30ミリモル) を添加して、ジアミンが均一に溶けてから3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (宇部興産製、分子量: 294.33以下B PDAという) 8.82 g (30ミリモル) を、溶媒の γ -ブチルラクトンと一緒に添加し、最後にトルエン30 gを添加した。

25℃において100 rpmで1時間攪拌した後、180℃の油浴で昇温して180 rpmで2時間45分間攪拌して反応させた。その間1時間ごとに生成した水を除去した。

得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20質量%であった、このポリイミドの分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィ法で測定したところ、ポリスチレン換算分子量は、数平均分子量 (M_n) 9,225、重量平均分子量 (M_w) 21,437、Z平均分子量 (M_z) 37,515、 $M_w/M_n=2.32$ 、 $M_z/M_n=4.07$ であった。

また、得られたブロック共重合ポリイミド溶液にヒュームドシリカ (日本アエロジル社製 R-200) をポリイミド樹脂に対して1.0質量%添加し、3本ロールにてよく混合した。続いて、光酸発生剤1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-

5-スルホン酸エステル（東洋合成工業製、以下PC5という）をポリイミド固形分に対して20質量%添加して、ポジ型感光性ポリイミドインキを得た。

得られたポジ型感光性ポリイミド組成物インキを400メッシュのスクリーン印刷版を使用し、スキージ速度10mm/secでウエハ上に感光性膜を形成した。ホットプレート上で90℃、10分プリーベークして6.5μmの塗膜を得た。この塗膜にマスクを介して紫外線を800mJ/cm²露光した。

次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの5質量%水溶液を現像液とし、室温で7分間現像を行い、純水でリンスした後、得られたレリーフパターンを120℃、180℃、250℃の3段階で20分間ずつ熱風乾燥機で乾燥した。レリーフパターンを走査型電子顕微鏡で観察したところ、1μmのラインアンドスペースパターンを得た。このときの未露光部の残膜率が78%であった。

実施例3-2ないし3-10

実施例3-1の方法に従って、表2に示したテトラカルボン酸二無水物とジアミンからなるポリイミドオリゴマーコマーを作製し、続いて表3に示したテトラカルボン酸二無水物とジアミンを添加してブロック共重合型ポリイミド溶液を作製した。得られたポリイミドの分子量を表2に示す。

表2

ポリミッド 樹脂の 番号	第1段階反応				第2段階反応				重量平均 分子量			
	テトラカルボクソ酸 2 無水物		配合量 ミリモル	ジアミン	配合量 ミリモル	重量平均 分子量	テトラカルボクソ酸 2 無水物			配合量 ミリモル		
2		BPDA	60	SO2-HOAB	30	2800		BPDA	30	p-DDS	60	45000
3		BCD	60	p-DADE	30	3200		BPDA	30	HOCF3AB	60	56000
4		ODPA	30	p-DDS	60	2600		BPDA	60	SO2HOAB	30	38000
5		BCD	30	m-DADE	60	3300		BPDA	60	HOCF3AB	30	42000
6		BPDA	60	BY16-853U	30	2800		ODPA	30	HOAB	60	65000
7		BCD	60	HOAB	30	3500		BPDA	30	p-DDS	60	48000
8		BTDA	30	KF-8010	60	3300		BPDA	60	SO2HOAB	30	58000

また、得られたブロック共重合ポリイミド溶液に表3に記載の量のフィラーをポリイミド樹脂に対して1.0質量%添加し、3本ロールで混合した。続いて、光酸発生剤として、1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸エステル(東洋合成工業製)をポリイミド固形分に対して20質量%添加して、表3のポジ型感光性ポリイミド組成物インキを調製した。

得られたポジ型感光性ポリイミド組成物インキを相対湿度80%の室内で、400メッシュのスクリーン印刷版を使用し、スキージ速度10mm/secで銅箔上に感光性膜を形成した。ホットプレート上で90℃、10分間プリベークして厚さ6.5μmの塗膜を得た。この塗膜に解像度測定用フォトマスクを介して紫外線を800mJ/cm²露光した。次いで、5質量%水酸化ナトリウム水溶液を現像液とし、25℃において5分間現像を行い、純水でリンスしたのち、120℃、180℃、250℃の三段階で20分間ずつ熱風乾燥機で乾燥した。

レリーフパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、良好なラインアンドスペースパターンが得られる解像度を表3に示した。

なお、表3において、シリカは湿式法によって製造したものを示し、粒径は個数平均で示した。

表3

	ポリイミド 樹脂番号	フィラーの種類	フィラー粒径 μm	添加量 wt%	フィラーの種類	フィラー粒径 μm	添加量 wt%	フィラーの種類	フィラー粒径 μm	添加量 wt%
		1			2			3		
実施例3-2	2	フェームドシリカ	0.016	5	球状シリカ	0.5	30	無し		
実施例3-3	2	フェームドシリカ	0.016	10	球状シリカ	0.5	5	無し		
実施例3-4	3	フェームドシリカ	0.016	5	二酸化チタン	3	15	無し		
実施例3-5	3	フェームドシリカ	0.016	7	硫酸バリウム	3	15	無し		
実施例3-6	4	フェームドシリカ	0.016	5	ポリイミド樹脂	5	30	無し		
実施例3-7	5	フェームドシリカ	0.016	10	フタロシアニングリーン	0.1	3	無し		
実施例3-8	6	シリカ	3	10	フタロシアニンブルー	0.1	3	無し		
実施例3-9	6	シリカ	3	10	無し			無し		
実施例3-10	7	フェームドシリカ	0.016	5	シリカ	3	50	フタロシアニンブルー	0.1	5

実施例 3-11

3, 3', 4, 4' - ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物 (マナック・社製品、分子量、以下ODPAという) 37.23 g (120ミリモル)、ジアミノシロキサン (東レ・ダウコーニング・シリコン製、製品番号By 16-853 U、アミン当量: 447) 53.64 g (60ミリモル) 触媒として、 γ -バレロラクトン 1.2 g (12ミリモル) 及びピリジン 1.9 g (24ミリモル)、溶媒として安息香酸エチル (以下BAEtとする) 166 g、 γ -ブチロラクトン 40 g、脱水助剤としてトルエン 40 g を仕込んだ。

まず 25℃において窒素雰囲気下で 100 rpm で 0.5 時間攪拌し、油浴中で 180℃に昇温し、180 rpm で 1 時間攪拌した。反応中、生成した水を除いた。

得られたイミドオリゴマーは、数平均分子量 (M_n) = 2,133、重量平均分子量 (M_w) = 3,200、 $M_w/M_n = 1.5$ であった。

一段階反応が終了後、25℃まで冷却し、m-DAD 6.01 g (30ミリモル)、3, 3' - ジアミノ - 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン (小西化学製 分子量 280.3 以下SO₂-HOABという) 8.41 g (30ミリモル) さらに溶媒 γ -ブチロラクトン 30 g とトルエン 30 g を仕込んだ。室温において 100 rpm で約 1 時間攪拌した後、浴を 180℃まで昇温して 180 rpm で 3 時間攪拌して反応させた。その間生成した水を除去した。

得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、30質量%であった、このポリイミドの分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィ法 (GPC) で測定したところ、ポリスチレン換算分子量は、数平均分子量 (M_n) = 28,571、重量平均分子量 (M_w) = 60,000、 $M_w/M_n = 2.1$ であった。

次いで、得られたポリイミドワニスに、無機フィラーであるヒュームドシリカ (日本アエロジル社製、R-200) をポリイミドの固形分に対して 10質量%添加して、3本ロールにてよく混合した。その次、光酸発生剤として 1, 2-ナフトキノ-2-ジアジド-5-スルホン酸エステル (東洋合成工業製 NT 200) を、ポリイミドの固形分に対して 15質量%添加して、ポジ型感光性ポリイミドインキを作製した。

得られたポジ型感光性ポリイミドインキを、温度 24℃、相対湿度 60% のクリ

ールーム内において、300メッシュのスクリーン印刷版を使用し、スキージ速度が20mm/secで35 μ mの銅箔上に感光性ポリイミド膜を形成し、印刷後、塗膜を10分位静置してレベリングを行った。その際、溶媒の吸湿によるポリイミド膜表面の白化現象が見られなかった。

次いで、熱風循環乾燥機において90℃、40分間プリベークして、厚さが8 μ mの塗膜を得た。得られた塗膜を解像度測定用フォトマスクを介して紫外線で600mJ/cm²露光した。

3質量%水酸化ナトリウム水溶液を現像液として用いて、40℃で2.5分間現像し、次いで純水でリンスした後、120℃、180℃、250℃の三段階で20分間ずつ熱風循環式乾燥機を用いて乾燥した。レリーフパターンを走査電子顕微鏡で確認したところ、良好なパターンであった。

比較例2-1

攪拌棒、玉付き冷却機、窒素導入管を備えた4つ口フラスコに、BCDの14.88g(60ミリモル)、p-DAD Eの6.00g(30ミリモル)、触媒として、 γ -バレロラクトン0.9g(9ミリモル)及びピリジン1.44g(18ミリモル)、溶媒としてN-メチルピロリドンを用いた。

また、水を共沸で除去するためにトルエンを30gを加えた。まず25℃において窒素雰囲気下で100rpmで10分間攪拌し、モノマーが溶けて均一な溶液となってから、油浴中で180℃に昇温し、180rpmで1時間攪拌した。反応中、共沸した水を除いた。

分子量測定用にサンリングし、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ法により測定した結果、重量平均分子量が3800、分子量分布(Mw/Mn)1.88であった。

フラスコの内温が60℃位まで冷却した段階で、2段階反応の仕込みを開始し、m-DAD Eの6.00g(30ミリモル)、HO-CF₃-ABの10.87g(30ミリモル)を添加して、ジアミンが均一に溶けてからBPDAの8.82g(30ミリモル)を溶媒 γ -ブチラクトンと一緒に添加し、最後に水の共沸による除去用のトルエン30gを添加した。

25℃において100rpmで1時間攪拌した後、油浴中で180℃に昇温して

180 rpmで2時間45分間攪拌して反応させた。その間1時間ごとに生成した水を除去した。

得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20質量%であった、またポリイミドの分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィ法(GPC)で測定したところ、ポリスチレン換算分子量は、数平均分子量(Mn) 22350、重量平均分子量(Mw) 49000、 $Mw/Mn=2.19$ 、であった。

また、得られたブロック共重合ポリイミド溶液に相対湿度80%の雰囲気において、フュームドシリカ(日本エロジル社製 R-200)をポリイミド樹脂に対して1.0質量%添加し、3本ロールにて混合したところ白化して均一なインキが得られなかった。

比較例2-2

攪拌棒、玉付き冷却機、窒素導入管を備えた4つ口フラスコに、BCDの14.88g(60ミリモル)、p-DADeの6.00g(30ミリモル)、触媒として、 γ -バレロラクトン0.9g(9ミリモル)及びピリジン1.44g(18ミリモル)、溶媒としてN-メチルピロリドンを使用し、水の共沸による除去用にトルエンを30g加えた。

次いで、室温において窒素雰囲気下で100 rpmで10分攪拌し、モノマーが溶けて均一な溶液となってから180℃の油浴で昇温し、180 rpmで1時間攪拌した。反応中、共沸した水を除いた。180℃で180 rpmで反応させた後、一段階反応を終了とし、分子量測定用にサンプリングし、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ法により測定した結果、重量平均分子量が3,800、分子量分布(Mw/Mn) 1.88であった。

フラスコの内温が60℃まで低下した段階で、2段階反応の仕込みを開始し、m-DADeの6.00g(30ミリモル)、 $HO-CF_3-AB$ の10.87g(30ミリモル)を添加して、ジアミンが均一に溶けてから3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸2無水物(宇部興産製、分子量:294.33以下BPD Aという)8.82g(30ミリモル)を溶媒 γ -ブチラクトンと一緒に添加し、最後に水を共沸によって除去するためにトルエン30gを添加した。

25℃において100 rpmで1時間攪拌した後、油浴で180℃に昇温して1

80 rpmで2時間45分間攪拌して反応させた。その間1時間ごとに生成した水を除去した。

また、得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、19.5質量%であった、このポリイミドの分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィ法(GPC)で測定したところ、ポリスチレン換算分子量は、数平均分子量(Mn)25300、重量平均分子量(Mw)53200、 $Mw/Mn=2.10$ 、であった。

また、ブロック共重合ポリイミド溶液に相対湿度20%の条件で、フュームドシリカ(日本アエロジル社製 R-200)をポリイミド樹脂に対して1.0質量%添加し、3本ロールにてよく混合したところ、均一に混合できた。続いて、光酸発生剤として、1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸エステル(東洋合成工業製、以下PC5という)をポリイミド固形分に対して20質量%添加して、ポジ型感光性ポリイミドインキを得た。

得られたポジ型感光性ポリイミド組成物インキを相対湿度75%の雰囲気において、400メッシュのスクリーン印刷版を使用し、スキージ速度10mm/secで厚さ30 μ mのステンレス板上に感光性膜を形成したところ、印刷後、徐々に膜が白化した。このものをホットプレート上で90℃、10分間プリバークしたが白化した膜は透明な膜にはならなかった。

また、スクリーン版上のポリイミドインキは粘度が徐々に増加し、インキはスクリーンメッシュに挟まったままとなり、印刷を続けることができなかった。

産業上の利用可能性

本発明は、従来の溶剤可溶性のポリイミドのように大気中において白化することがないブロック共重合型ポリイミドを提供することができ、光酸発生剤と組み合わせて製造したポジ型ブロック共重合型ポリイミド、およびインキは、解像度が優れたレリーフ画像等を形成することができる。

請求の範囲

1. ブロック共重合ポリイミド組成物において、テトラカルボン酸二無水物とジアミンから得られるブロック共重合型ポリイミドを、ケトン、エーテル、エステルから選ばれる少なくとも一種からなる溶媒中に溶解していることを特徴とするブロック共重合ポリイミド組成物。

2. ブロック共重合ポリイミドが、テトラカルボン酸二無水物とジアミンを、ケトン、エーテル、エステルから選ばれる少なくとも一種からなる溶媒中でラクトンと塩基の触媒存在下に加熱して得られたポリイミドであることを特徴とする請求項1記載のブロック共重合ポリイミド組成物。

3. テトラカルボン酸二無水物が、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、ビスクロ(2, 2, 2)-オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、ピロメリット酸二無水物、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物からなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項1または2記載のブロック共重合ポリイミド組成物。

4. ジアミンが、シリコーンジアミン、ビス(3-アミノプロピル)エーテルエタン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニル、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、シロキサンジアミン、ビス(3-アミノプロピル)エーテルエタン、N, N-ビス(3-アミノプロピル)エーテル、1, 4-ビス(3-アミノプロピル)ピペラジン、イソホロンジアミン、1, 3'-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニル

スルホン、2, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 4-ジアミノトルエン、2, 5-ジアミノトルエン、3, 5-ジアミノ安息香酸、2, 6-ジアミノピリジン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメトキシ4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルビフェニル、9, 9'-ビス(4-アミノフェニル)フルオレンからなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項1または2記載のブロック共重合ポリイミド組成物。

5. ケトンが、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチル η -ヘキシルケトン、ジエチルケトン、ジイソプロピルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセチルアセトン、ジアセトンアルコール、シクロヘキセン-1-オンからなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項1または2記載のブロック共重合ポリイミド組成物。

6. エーテルが、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、エチルイソアミルエーテル、エチル α -ブチルエーテル、エチルベンジルエーテル、クレジルメチルエーテル、アニソール、フェネトールからなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項1記載のブロック共重合ポリイミド組成物。

7. エステルが、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸ベンジル、アセト酢酸

メチル、アセト酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸ベンジル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸イソプロピル、酪酸ブチル、酪酸イソアミル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、イソ吉草酸エチル、イソ吉草酸イソアミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジブチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、サリチル酸メチルからなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のブロック共重合ポリイミド組成物。

8. ケトン、エーテル、またはエステルを含有する溶媒中に、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドからなる群から選ばれる少なくとも一種を含有したことを特徴とする請求項 1 または 2 記載のブロック共重合ポリイミド組成物。

9. ラクトンが γ -バレロラクトンであり、塩基はピリジン、N-メチルモルホリンの少なくともいずれか一種であることを特徴とする請求項 2 記載のブロック共重合ポリイミド組成物。

10. ブロック共重合ポリイミドの重量平均分子量はポリスチレン換算で、10000~200000であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のブロック共重合ポリイミド組成物。

11. ポジ型感光性ポリイミド組成物において、テトラカルボン酸二無水物とジアミンからなるエーテル、ケトン、エステルの少なくともいずれかの溶剤に可溶なブロック共重合ポリイミドと、光酸発生剤化合物からなることを特徴とするポジ型感光性ポリイミド組成物。

12. 溶剤に不溶なフィラーを含有することを特徴とするポジ型感光性ブロック共重合ポリイミドインキ組成物。

13. ブロック共重合ポリイミド組成物の製造方法において、ラクトンと塩基により生成した酸触媒の存在下にテトラカルボン酸二無水物とジアミンを、ケトン、エーテル、あるいはエステルの少なくともいずれか一種を含有した溶媒中で加熱し、ポリイミドのオリゴマーを作製し、更にテトラカルボン酸二無水物またはジアミンの少なくともいずれか一方を添加して反応させることを特徴とするブロック共重合ポリイミド組成物の製法方法。

14. ブロック共重合ポリイミド組成物の製造方法において、ラクトンと塩基により生成した酸触媒の存在下にテトラカルボン酸二無水物とジアミンを、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドからなる群から選ばれる溶媒中において加熱し、ポリイミドのオリゴマーを作製し、更にテトラカルボン酸二無水物またはジアミンの少なくともいずれか一方を添加して反応させた後に、貧溶媒を用いて沈殿、濾過、乾燥した後、ケトン、エーテル、エステル of 少なくとも一種からなる溶媒中に溶解することを特徴とするブロック共重合ポリイミド組成物の製法方法。

15. ラクトンがγ-バレロラクトンであり、塩基はピリジン、N-メチルモルホリンの少なくともいずれか一種であることを特徴とする請求項14記載のブロック共重合ポリイミド組成物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/00252

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L79/08, C08G73/10, G03F7/037, 501

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L79/00-79/08, C08G73/00-73/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-202488 A (PI R&D Co., Ltd.), 30 July, 1999 (30.07.99), Full text (Family: none)	1-15
X A	JP 09-040777 A (Tomoegawa Paper Co., Ltd.), 10 February, 1997 (10.02.97), Full text (Family: none)	1-10 11-15
X A	JP 04-108880 A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 09 April, 1992 (09.04.92), Full text (Family: none)	1-10 11-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search
14 March, 2003 (14.03.03)Date of mailing of the international search report
25 March, 2003 (25.03.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/00252

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 957126 A1 (Nippon Maktron, Ltd.), 17 November, 1999 (17.11.99), Full text & JP 2000-34348 A & US 6365324 B	1-15
A	WO 00/41884 A1 (PI R&D Co., Ltd.), 20 July, 2000 (20.07.00), Full text & JP 2000-202970 A & EP 1145845 A1	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/00252

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The subject matter of claims 1-10 and 13-15 (hereinafter referred to as "first invention"), the subject matter of claim 11 (hereinafter referred to as "second invention"), and the subject matter of claim 12 (hereinafter referred to as "third invention") are not so linked as to form a single general inventive concept for the following reasons.

That is, a matter common to the first invention and the second invention is to contain "a block copolyimide formed from a tetracarboxylic dianhydride and a diamine and soluble in a solvent comprising at least one of ethers, ketones, and esters." However, it has become obvious that a composition
(Continued to extra sheet)

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/00252

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet (1)

containing the polymer is not novel because it is disclosed in the document JP 11-202488 A (PI R&D Co., Ltd.) 1999.07.30.

Furthermore, a matter common to the first invention and the third invention is to contain "a block copolyimide." However, it has become obvious that a composition containing the polymer is not novel as shown above.

Consequently, there is no common matter which is regarded as a special technical feature in the meaning of the second sentence of Rule 13.2 of the Regulations under the PCT. No technical relationship in the meaning of Rule 13 of the Regulations under the PCT can hence be found among these different inventions.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L79/08, C08G73/10, G03F7/037

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L79/00-79/08, C08G73/00-73/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 11-202488 A (株式会社ピーアイ技術研究所) 1999. 07. 30, 全文 (ファミリーなし)	1-15
X A	JP 09-040777 A (株式会社巴川製紙所) 1997. 02. 10, 全文 (ファミリーなし)	1-10 11-15
X A	JP 04-108880 A (新日鐵化学株式会社) 1992. 04. 09, 全文 (ファミリーなし)	1-10 11-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 03. 03

国際調査報告の発送日

25.03.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小野寺 務



4 J

2941

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 957126 A1 (Nippon Mektron, Limited) 1999. 11. 17, 全文 & JP 2000-34348 A & US 6365324 B	1-15
A	WO 00/41884 A1 (株式会社ピーアイ技術研究所) 2000. 07. 20, 全文 & JP 2000-202970 A & EP 1145845 A1	1-15

第 I 欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第 1 ページの 2 の続き)

法第 8 条第 3 項 (PCT 17 条 (2) (a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であって PCT 規則 6.4 (a) の第 2 文及び第 3 文の規定に従って記載されていない。

第 II 欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第 1 ページの 3 の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲 1-10, 13-15 に記載の発明 (以下「第 1 発明」という)、請求の範囲 11 に記載の発明 (以下「第 2 発明」という)、請求の範囲 12 に記載の発明 (以下「第 3 発明」という) は、以下の理由により単一の一般的発明概念を形成するように連関していない。

すなわち、第 1 発明と第 2 発明に共通の事項は、「テトラカルボン酸二無水物とジアミンからなるエーテル、ケトン、エステル of 少なくともいずれかの溶剤に可溶なブロック共重合ポリイミド」を含むことであるが、該重合体を含む組成物は、文献 JP 11-202488 A (株式会社ピーアイ技術研究所) 1999.07.30 に開示されているから、新規でないことが明らかとなった。

さらに、第 1 発明と第 3 発明に共通の事項は、「ブロック共重合ポリイミド」を含むことであるが、上記の通り該重合体を含む組成物は、新規でないことが明らかとなった。

それ故、PCT 規則 13.2 の第 2 文の意味において特別な技術的事項と考えられる共通事項は存在しないので、それらの相違する発明の間に PCT 規則 13 の意味における技術的な連関を見いだすことはできない。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。